

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-8051

⑬ Int. Cl.

B 32 B 27/34
B 65 D 65/40

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月11日

7016-4F
6902-3E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 横層包装材料

⑯ 特 願 昭63-158148

⑯ 出 願 昭63(1988)6月28日

⑰ 発明者 三島 義男 千葉県市原市有秋台2-4-1

⑰ 発明者 石井 重徳 千葉県市原市有秋台2-4-1

⑰ 発明者 伊東 浩史 千葉県千葉市都賀の台1-7-4

⑰ 出願人 三井・デュポンポリケ 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
ミカル株式会社

⑰ 代理人 弁理士 山口 和

明細書

1 発明の名称

横層包装材料

2 特許請求の範囲

1. テレフタル酸及び/またはイソフタル酸と脂肪族及び/または脂環族ジアミンとからなる低結晶性または非結晶性芳香族ポリアミド50~90重量部及び融点210℃以下の脂肪族共重合ポリアミド50~10重量部からなる配合ポリアミドをヒートシール層とする横層包装材料。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、フレバーバリアー性、耐水性、耐アルコール性、ヒートシール性に優れたすぐれた横層包装材料に関する。

従来の技術

近年ジュースやアルコール飲料などの容器のプラスチック化が急速に進んでいる。一般に食品用容器材料としては強度、安全衛生、ガスバリアー性、ヒートシール性が要求されるので、複数の材

料を用いてそれぞれの長所を生かした横層構造で使用されることが多い。この横層体の内面をヒートシールすることにより、容器に成型することができる。従って、最内面に使用される材料は優れたヒートシール性が必要とされるのみならず、内容物と直接接觸するので、安全性および内容物に対する抵抗性も要求され、重要な役割を持っている。

しかもジュースやアルコール飲料などの場合には上記の性質の他に経時的に味や香りが変化しないものでなければならず、そのためにはたとえばリモネンやシトロネラールの如き香気成分を吸着したり、透過させたりしない性質すなわちフレバーバリアー性の優れたものが望まれていた。

本発明らは種々のプラスチック材料についてテストした結果、テレフタル酸及び/またはイソフタル酸と脂肪族及び/または脂環族ジアミンとからなる低結晶性または非結晶性芳香族ポリアミドがこのような性質に優れていることを見出した。しかしながらこのような芳香族ポリアミドは熱水

やアルコールに接触すると白化したり、耐ストレスクラック性が低下するなどの大きな欠点を有するため、ジュース等の高温充填を行なう場合やアルコール含有飲料用として用いる場合には液に接触する面には使用することができず、フレバーバリアー性という長所を生かすことができなかつた。

一方、前記のような芳香族ポリアミドを脂肪族ポリアミドと混合し、包装材料として用いることもすでに知られている（例えば特開昭53-6355号、特開昭58-28352号、特開昭62-41261号、特開昭62-143969号など）。

しかしながらこれらの提案においてはフレバーバリアー用包装材料を意図したものではなかったため、脂肪族ポリアミドが主成分のものであつたり、あるいは芳香族ポリアミドが主成分であつても、混合する脂肪族ポリアミドとしては専らその対象がナイロン6やナイロン66などの高融点の汎用ポリアミドに向けられていた。

アミド組成物が耐熱水性、耐アルコール性、ヒートシール性にも優れ、フレバーバリアー性を目的とした食品飲料用素材に適しているものであることを見出した。すなわち本発明の目的は、熱水やアルコールによる白化傾向や耐ストレスクラック性低下の傾向が著しく改良された低温ヒートシール可能なフレバーバリアー性の積層包装材料を提供することにある。

発明の構成

本発明における積層包装材料は、テレフタル酸及び/またはイソフタル酸と脂肪族及び/または脂環族ジアミンとからなる低結晶性または非結晶性芳香族ポリアミド50～90重量部及び融点210℃以下の中脂肪族共重合ポリアミド5～10重量部からなる混合ポリアミドをヒートシール層とするものである。

芳香族ポリアミドとしてテレフタル酸及び/またはイソフタル酸と脂肪族及び/または脂環族ジアミンとからなる低結晶性または非結晶性芳香族ポリアミドが使用され、このようなポリアミドを

脂肪族ポリアミドが主成分のものはヒートシール性、酸素バリアー性、耐透湿性などが良好でない。さらに芳香族ポリアミドにナイロン6やナイロン6のような高融点の脂肪族ポリアミドをブレンドしたものは低温でのヒートシール性が悪く、シール温度を上げた場合には、その吸水性に基づく吸着水が原因となってシール部分に発泡現象が生じ、溝足にシールができないという難点があった。

また前記の先行技術において、ポリオレフィン等との多層包装材料も提案されているが、この場合はこれらポリオレフィン等がヒートシール層として用いられていた。そしてこれらポリオレフィン等をシール層とするような多層包装材では、フレバーバリアー性に乏しいという欠点があった。

発明が解決しようとする課題

発明者らはこのような現状に照らし、芳香族ポリアミドの優れた長所を生かすため、さらに検討を進めた結果、特定のポリアミドを配合したポリ

使用することにより透明性、ガスバリアー性、低温ヒートシール性に優れた混合ポリアミド層を形成させることができる。

上記脂肪族及び/または脂環族ジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2,2,4トリメチルヘキサメチレンジアミン、4トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタンあるいはこれらの2種以上の混合物をあげることができる。

低結晶性または非結晶性のポリアミドとするためにには、ジアミン成分として分歧鎖状の脂肪族ジアミン、または脂環式ジアミンを用いる方法、あるいは酸成分としてテレフタル酸とイソフタル酸の混合物を使用する方法が用いられる。ここに、低結晶性とは、ポリアミドを溶融状態から徐冷して得たサンプルについて、X線回折法で測定した結晶化度が10%以下好ましくは5%以下のものをいい。非結晶性とは示差走査熱量計に基づく吸

熱ピークが認められないものをいう。

本発明にとくに好適な芳香族ポリアミドは、融点としてテレフタル酸とイソブタル酸をモル比で60/40ないし100/0の範囲で含む混合物を用い、脂肪族及び/または脂環族ジアミン成分としてヘキサメチレンジアミンを用い、その重合によって得られた芳香族ポリアミドである。なお本発明における芳香族ポリアミドは20モル%以下の脂肪族ポリアミドを含有する共重合体であってもよい。

本発明においては、上記芳香族ポリアミドに融点210度以下の脂肪族共重合ポリアミドを混合して用いる。このような脂肪族共重合ポリアミドとしては、ナイロン6/66、ナイロン6/12、ナイロン6/610、ナイロン6/66/12、ナイロン6/66/610などをあげることができる。これらの脂肪族共重合ポリアミドの融点は210度以下好ましくは170~200度範囲のものが用いられる。融点は共重合の比率によって調節することができる。これらの脂肪族共

ましくは40~20重量部である。芳香族ポリアミドの配合比率が上記範囲を越えると、耐熱水性、耐アルコール性の改善が充分でなく、またその配合比率が上記範囲より小さい場合にはヒートシール性が不良であり、いずれも本発明の目的のためには好ましくない。

本発明は前述した混合ポリアミド層をヒートシール層とする積層包装材料である。混合ポリアミド層と積層される基材層としてはポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アルミニウム箔、紙あるいはポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン、エチレン、プロピレンのようなオレフィンと、酢酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸のような α 、 β -不飽和カルボン酸、そのエステル、その塩、無水マレイン酸のような不飽和カルボン酸無水物、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートのような不飽和グリシジル化合物などとの

重合ポリアミドの中では、透明性の点からナイロン6/86の使用が最も好ましい。

このような脂肪族共重合ポリアミドとの混合物をヒートシール層として使用することにより、混合ポリアミド層の低温ヒートシール性が良好となり、かつ耐熱水性や耐アルコール性が優れたものとなる。前記脂肪族共重合ポリアミドの代りに、融点が210度を越えるようなポリアミド、例えばナイロン6やナイロン66を用いると、ヒートシール性良好なフィルムを得ることができない。また融点が210度以下のポリアミドであっても、共重合ポリアミドでないナイロン11やナイロン12などを用いると、芳香族ポリアミドと混合しがたく、ポリアミド混合物層の透明性が損なわれるのみならず、ヒートシール強度の優れたフィルムを得ることができない。

芳香族ポリアミドと脂肪族共重合ポリアミドの配合比率は、両者の合計を100重量部とした場合、前者が50~90重量部、好ましくは60~80重量部に対し、後者が50~10重量部、好

ましくは40~20重量部である。芳香族ポリアミドの配合比率が上記範囲を越えると、耐熱水性、耐アルコール性の改善が充分でなく、またその配合比率が上記範囲より小さい場合にはヒートシール性が不良であり、いずれも本発明の目的のためには好ましくない。

これらの基材層は単層で使用することもできるが、多層にしてもよい。

積層体の各層の厚みは任意であるが、例えば混合ポリアミド層が10~200μm程度、基材層は各層がそれぞれ10~500μmとなるように形成させることができる。

本発明では混合ポリアミド層がヒートシール層となるような形で各種の成型体に成型されて使用される。具体的には包装袋、ブロー成型容器、真空成型容器、液体用紙容器などがあげられる。袋の場合には2枚のフィルムを、混合ポリアミド層を対向させてヒートシールし、ブロー成型容器の場合には混合ポリアミド層を最内面としてブロー成型することにより、ピンチオフ部分でヒートシールが行われる。

発明の効果

本発明によれば、フレバーバリヤー性、耐熱水性、耐アルコール性、低温ヒートシール性に優れたヒートシール層を有する包装材料を提供できる。

ので、種々の食品包装や飲料容器の素材として利用することができる。

実施例1～3、比較例1～2

非結晶性芳香族ポリアミドとしてヘキサメチレンジアミンおよびテレフタル酸/イソフタル酸=30/70モル%の混合物との重結合によって得られたポリアミドを用い、脂肪族共重合ポリアミドとして融点200℃のナイロン6/88共重合ポリアミド(東レ製:商品名アミランCM6041)を用いて表1に示す各種組成の非結晶性芳香族ポリアミド/脂肪族共重合ポリアミド混合物を40mm中押出機にて240℃の温度で押出後、水冷したストランドをカットし、ポリアミド組成物ペレットを得た。

次に300mm巾のコートハンガータイプダイスを有するキャストフィルム成型機の30mm中押出機に上記ポリアミド組成物を供給し、240℃の温度にて押出後、金属ロールにより急冷して50μm厚のフィルムを成型した。

得られたフィルムのフレーバー吸着性、耐熱水

性アルコール性、ヒートシール性について評価した結果を表1に示す。

比較例3～4

実施例1～3および比較例1～2と同じ非結晶性芳香族ポリアミド70重量部と、脂肪族ポリアミドとしてナイロン6(東レ製:商品名アミランCM1021XF)またはナイロン12(ATOCHEM社製:商品名リルサンAESNOTL)30重量部とからなる混合物を40mm中押出機にて240℃の温度で押出後、水冷したストランドをカットし、ポリアミド組成物ペレットを得た。

次に実施例1～3、比較例1～2と同様の方法にて成型した50μm厚のフィルムについて各種物性を評価した結果を表1に示す。

以下余白

表1 フィルム物性評価結果

脂肪族ポリアミド/芳香族ポリアミドの組成(重量比)	フレーバー吸着性	耐熱水性 光線透過率 (%)	ヒートシール性 強度(g/15mm)		耐アルコール性 光線透過率 (%)		ヒートシール性 強度(g/15mm)	
			處理 前	處理 後	處理 前	處理 後	140℃ D	150℃ D
実施例1 ナイロン6/66	90/10 良好	89 40	89 38	700 700	1400 1400			
2 同上	70/30 良好	89 43	89 41	800 800	2300 2300			
3 同上	50/50 良好	87 68	87 65	850 850	1500 1500			
比較例1 同上	100/0 良好	89 14	89 14	800 800	900 900			
2 同上	30/70 良好	75 72	75 70	750 750	600 600			
3 ナイロン6 4 ナイロン12	70/30 良好	88 *	88 *	400 400	400 400			
		26 3	30 22	弱強 弱強				

比較例5

低密度ポリエチレン(三井石油化学工業製:商品名ミランM401)を用いて、前記実施例比較例と同様の方法にて180℃の押出温度で成型した50μmのフィルムのフレーバー吸着性を評価した結果不良であった。

なお上記実施例比較例におけるフィルム物性評価は下記方法にて行なった。

(1) フレーバー吸着性

20×40mm大きさのフィルムをD-リモネン、スペアミントオイル、サリチル酸メチル液に浸漬し、室温保存21日後のフィルムの重量変化率を測定して、重量変化率が5%以内であれば良好、5%以上であれば不良とした。

(2) 耐熱水性

85℃の熱水に30分間浸漬前と浸漬後のフィルムの光線透過率変化を評価して耐熱水性の目安とした。光線透過率は村上色彩調整トランスマーターを用いて、548μmの入射光に対するフィルムを透過した透過光の比率を求めた。光線透過

率が大きい程フィルムの透明性が良好であり、熱水処理前後のフィルムの光線透過率の変化が小さい程耐熱性が良好であることを示す。

(3) 耐アルコール性

エタノールに浸漬し、浸漬前と、浸漬-室温保存1週間後のフィルムについて、耐熱性評価の場合と同様に光線透過率変化を測定した。エタノール処理前後のフィルムの光線透過率の変化が小さい程耐アルコール性が良好であることを示す。

(4) ヒートシール強度

テスター速葉型ヒートシーラーを用いて、重ね合せた2枚のフィルムをシール巾10mm、シール圧力2Kg/cm²、シール時間0.7秒の条件でヒートシールした後、15mm巾に切断し、島津製作所製オートグラフにて引張速度300mm/minの条件で剥離した時の最大値をヒートシール強度とする。

実施例4

実施例2で用いた用いた性芳香族ポリアミド/脂肪族共重合ポリアミド混合物の20μm厚キャ

レンタイプの接着性樹脂(デュポン社製:商品名バイネルE-206)と、高密度ポリエチレン(三井石油化工業製:商品名ハイゼックス3000B)を用い、多層プロ-成型機に500cc容量で、層構成が(内面)ポリアミド混合物/接着性樹脂/高密度ポリエチレン(外面)=600/500/300μmの3層ボトルを成型した。

このボトルに100%オレンジ果汁を充填し、金属性のキャップにて密封したサンプルを40℃雰囲気下で10日間保存した後のオレンジ果汁の香味は殆んど変化することがなかった。またボトルを1.2m高さから落下してピンチオフ部の破損状態を観察したが破損は無く、良好なピンチオフ部シール性を示した。

代理人

弁理士 山口 和

スト成型フィルムを最内層とし、その外側に9μmのアルミニウム箔、さらに最外層に12μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを積層した複合フィルムをドライラミネート法により得た。

次にこの複合フィルムの最内層側を対向させて重ね合せ一方の周縁部をヒートシーラーにて、シール温度、圧力、時間およびシール巾がそれぞれ150℃、2Kg/cm² 1秒および10mmの条件でヒートシールした150×200mmの大きさ(外寸法)の袋を作成した。

この袋の中に100%オレンジ果汁を充填し、袋の他の一辺を上記と同じ条件でシールしたサンプルを50℃雰囲気下で21日保存した後のオレンジ果汁の香味は殆んど変化することがなかった。また、ヒートシール強度について評価した結果は2000g/15mmと良好であった。

実施例5

実施例2で用いた非結晶性芳香族ポリアミド/脂肪族共重合ポリアミド混合物と高密度ポリエチ

手続補正書

昭和63年7月27日

特許庁長官 吉田 文毅殿

1. 事件の表示 昭和63年特許願第158148号
2. 発明の名称
積層包装材料
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
名称 三井・デュポンポリケミカル株式会社
代表者 関脇 大雄
4. 代理人 〒204 電話 0424(92)2596番
住所 東京都清瀬市中里2丁目659
氏名 弁理士(7049) 山口 和
5. 補正命令の日付 自発
6. 補正命令により増加する発明の数 0
7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の箇
8. 補正の内容 別紙のとおり



- (1) 明細書第2頁15行目「本発明」とあるを、
『本発明者』と訂正する。
- (2) 同第4頁5行目「ナイロン6」とあるを、
『ナイロン66』と訂正する。
- (3) 同第6頁7行目「2、2、4トリ」とあるを、
『2、2、4-トリ』と訂正する。
- (4) 同第6頁8行目「4トリ」とあるを、
『4-トリ』と訂正する。
- (5) 同第7頁9行目「以下の脂肪族ポリアミドを含有する」とあるを
『以下程度の脂肪族ポリアミド成分が共重合された』と訂正する。
- (6) 同第12頁1行目「性耐」とあるを、
『性、耐』と訂正する。
- (7) 同第13頁表1の欄外に、
『*測定せず』を加入する。
- (8) 同第15頁下から2行目「性芳香族」とあるを、
『非結晶性芳香族』と訂正する。
- (9) 同第16頁6行目「重ねあわせ」とあるを、
『重ねあわせ、』と訂正する。
- (10) 同第17頁7行目「600/500/300」とあるを、
『100/50/300』と訂正する。

以上